

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑪特許出願公開
昭52—126413

⑤Int. Cl. ² C 04 B 37/00 B 23 K 1/12 C 03 C 27/08	識別記号	⑥日本分類 20(3) D 61 21 B 22 21 B 6 12 B 2	庁内整理番号 6816—41 7106—41 7106—41 7516—39	④公開 昭和52年(1977)10月24日 発明の数 1 審査請求 未請求
---	------	--	--	---

(全 8 頁)

④セラミックスおよびガラスの封着方法

⑫特 願 昭51—43352
⑬出 願 昭51(1976)4月16日
⑭発 明 者 藤井昭治
茅ヶ崎市萩園1436

⑯発 明 者 古田重太郎
藤沢市大鋸3—2—18
⑰出 願 人 大日本塗料株式会社
大阪市此花区西九条6丁目1番
124号
⑱代 理 人 弁理士 柳田征史 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

セラミックスおよびガラスの封着方法

2. 特許請求の範囲

- (1) セラミックスまたはガラスの一対の基板を互いに接合して封着する方法において、両基板の相対向する面にそれぞれ低融点金属氧化物層と低融点金属層を基板に近い方からこの順に重ねて形成し、その両基板上に形成された低融点金属層間を熔融状態の低融点金属で封着することを特徴とする封着方法。
- (2) 前記低融点金属氧化物層および低融点金属層を、融点が400℃以下であるインジウム、スズ、亜鉛、鉛等の単体もしくはそれらを成分の1つとする合金から形成することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の封着方法。
- (3) 前記低融点金属氧化物層を250—5000 Åの厚さで形成することを特徴とする特許請

求の範囲第1項および第2項記載の封着方法。

- (4) 前記低融点金属層を厚さ700 Å以上で形成することを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第3項記載の封着方法。
- (5) 前記低融点金属氧化物層および低融点金属層を融点が250℃以下であるインジウム、スズの単体、もしくはそれらを成分の1つとして含む合金から形成することを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の封着方法。
- (6) 前記低融点金属層を400 Å乃至2000 Åの厚さで形成することを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の封着方法。
- (7) 前記低融点金属氧化物層を800—1600 Åの厚さで形成することを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の封着方法。

3 発明の詳細な説明

本発明はセラミックスおよびガラスセルの封着方法に関するものである。

近年真空工学や電気工学の分野においてセルを形成する材料として各種のセラミックスやガラスが広く利用されている。しかしながらセラミックスやガラスは同じ材料どうし、もしくは異種のセラミックス、ガラスおよび金属との密着性が悪く、セラミックスセルやガラスセルの封着は極めて困難であつた。

従来セラミックスやガラス（以下ガラスで代換する）で形成されたセルを封着するためには、軟化温度が400℃乃至800℃の低融点ガラスを使用して封着する方法やモリブデン、ステンレススチール、クロム等の酸化性高融点金属を蒸着した後、金ろう、銀ろう各種のハンダ等を用いて封着する方法が用いられていた。

しかしながら、これらの方法は作業時に高温および特殊な雰囲気が必要であるし、また

入等によつて液晶の分解や配向の劣下が起こり、消費電力が増加するとともに、素子の寿命が短くなるという問題がある。そのため、液晶注入孔を完全にシールすることのできる封着方法が要望されている。

本発明は上記のような事情に鑑みて、優れた密封性と密着性をもつてガラスセルを封着することのできる封着方法を提供せんとするものである。

本発明はまた作業的に簡単で、しかも情浄な仕上りをもつてガラスセルを封着することのできる封着方法を提供せんとするものである。

本発明の方法はガラス（もしくはセラミックス）が金属との密着力は弱い、金属酸化物との密着力は強く、さらに金属酸化物は金属との密着力も強いことに着目して、密着力の弱いガラスと低融点金属の間に低融点金属酸化物と低融点金属層をこの順に介在させることによつて両者の密着力を強化するように

従者の方法は必ず有機酸や無機酸のフラックスを必要とするため、特に清浄な封着を必要とする真空装置や液晶等の電気的素子の封着には不向きであつた。

また、インジウム、錫、鉛、アルミニウム等の柔軟な金属を用いて封着する方法も知られているが（特開昭50-51351号）、この方法はガラスとの密着力が余り強くないという欠点がある。

また、液晶の分野において、液晶素子を製造する際の液晶注入孔の封着には、接着剤の溶媒の影響で液晶が劣下するため従来の接着剤等による封着は使用することができず、合成ワックス（特願昭50-59211号参照）を封着剤として用いていた。しかしながらこの方法によるとピンホールが発生する可能性があるばかりでなく、密着力が弱いために注入孔におけるガラス板の十分な密着力が得られなかつた。液晶素子においてはそのセルの密閉が充分でないと、外部雰囲気や湿気の浸

して、ガラスセルを低融点金属で封着することを特徴とするものである。

なお、本明細書において低融点金属とは融点が約450℃以下の金属を言うものとする。本発明の方法においてはインジウム、スズ、亜鉛、鉛等の単体、もしくはそれらを成分の1つとする低融点合金例えばインジウムスズ合金、銀-銅合金、スズ-銅合金、銅-ニッケル合金、鉛-スズ合金等を使用することができ、融点400℃以下のものが特に望ましい。

なお、融点が450℃以上の金属を用いるとガラスと金属酸化物層との間で膨張係数の差によるはがれが生じ易くなるとともに、金属酸化物層を設ける時に雰囲気温度の上昇によつてガラスの軟化が生じたりしてしまう。

本発明の方法の実施に際しては、封着すべきガラスとガラスの相対向する側の面に低融点金属酸化物層（以後単に酸化物層と称する）と低融点金属層（以後単に金属層と称する）

をガラスに近い面からこの順に重なるように
まず設けておき、両金属層間に熔融した低融
点金属を挿入する。

なお、本発明の方法はセルの封着だけでなく、
ガラスとガラス（もしくはセラミックス
とセラミックス）の単なる接着にも使用でき
ることは言う迄もなく、本明細書においては
単なる接着も封着と称することにする。ガラ
ス上に酸化物層および金属層を設けるのには
真空蒸着法、スパッタリング法等の公知の方
法を用いることができる。

以下真空蒸着法を例にとつてガラス表面に
酸化物層と金属層を形成する方法について説
明する。

酸化珪素を構成成分の1つとするガラス基
板（もしくは酸化アルミニウム等を構成成分
の1つとするセラミックス）をフロン、メ
チルアルコール、トリクレン、四塩化炭素、
ガソリン、界面活性剤、水等の溶剤を使用す
る超音波洗浄法、または希薄ガス中でのスバ

面に蒸着される金属酸化物は酸化度が高い程
密着力が強くなる。また前記金属酸化層の上
に蒸着される金属層は酸化度が大きいと封着
の時の低融点ヘンダとの密着力が低下する。
以上の理由から蒸着時の好ましい酸素ガス分
圧は第1段階で 10^{-3} 乃至 10^{-4} Torrで第2段
階は 10^{-6} Torr以下である。蒸着は第1段階
と第2段階とを同一の真空装置内で連続して
行なつてもよいし、同一または別個の真空装
置を使用し、第1段階から第2段階へ移行す
る時に大気圧あるいは真空蒸着時よりも高い
圧力下を通して特にさしつかえない。また
ベルジャー内に加熱ポートを2個用意し、一
方に低融点金属酸化物、他方に低融点金属を
入れ 10^{-6} Torr以上の高真空にて前者を加熱
して基板上に酸化物層を設け、次に後者を加
熱してその酸化物層上に金属層を設ける方法
や、気密にした小型のベルジャー内を 10^{-3}
乃至 10^{-4} Torrの真空度にし、加熱ポート内
に低融点金属を入れ加熱することにより、グ

特開昭52-126413 (3)

ッタリング、高温炉中での焼付けなどの方法
により表面に付着しているゴミ、油脂等の付
着物をとる除去した後、真空蒸着炉中に入れ、
前記のような低融点金属の単体、あるいはこ
れらを、構成成分の1つとする低融点合金を
真空蒸着とする。

真空蒸着時の真空装置のベルジャー内の真
空度は2段階からなり、その第1段階の真空
度は酸素ガス分圧が 10^{-3} 乃至 10^{-4} Torr
であり、第2段階の酸素ガス分圧は 10^{-4} 乃
至 10^{-7} Torrあるいはそれ以下とし、第2
段階は第1段階に比べ酸素ガス分圧が10分
の1以下とする。

このようにして真空蒸着をおこなうと、ガ
ラス基板上には先ず第1段階において前記低
融点金属もしくはその合金の酸化物の蒸着被
膜が形成され、次に第2段階において未酸化
の金属あるいはその合金の金属被膜が形成さ
れる。第1段階で酸素ガス分圧が 10^{-2} Torr
より高いと真空蒸着が困難であるがガラス装

置ターボポンプと同様の原理で、蒸着金属がベ
ルジャー内の酸素を消費し、蒸着を続けると
蒸着層は段々酸化度が低くなり、低融点金属
酸化物から低融点金属へと移行するというよ
うな方法を用いてもよい。後者の方法におい
ては、ベルジャー内には酸素ガスと不活性ガ
スとの混合ガスを封入する方が好ましい。こ
れは酸素ガスのみであるとゲッターされるこ
とにより高真空となり、真空グリス等が蒸発
し蒸着膜に悪い影響を与えるからである。

なお、酸化物層の厚さは250 Å乃至5000
Åにするのがよく、密着力、耐久性等から好
ましくは400 Å乃至2000 Å、更に望ま
しくは800 Å乃至1600 Åがよい。

なお、250 Å以下ではガラスとの密着力
が弱く、5000 Å以上では割れや剥離を起
こし易くなる。また、上記酸化物層上に設け
る金属層は密着力等より700 Å以上必要で
好ましくは1000 Å以上である。

本発明の方法は特にガラスを用いた液晶や

エレクトロクロミック等の有機表示素子の注入口等の最終シールには、低温で強力な無機封着ができることから最適である。液晶等の低温で分解する有機化合物のシールには融点が250℃以下のインジウムおよびスズの単体あるいはこれらを成分の1つとする合金が有利である。

なお、第1図および第2図は本発明の方法によつて封着もしくは接着したガラスセルおよび2枚のガラスの封着部（接着部）を示す断面図であり両図において共通の符号を用いた。すなわち、1はガラス板、2は酸化物質層、3は金属層、4は封着もしくは接着用金属である。

次に実施例に従つて本発明の方法を更に具体的に説明する。

実施例1

主成分が SiO_2 及び Na であるフロートガラスを界面活性剤及びフロン溶剤を使用して10分間超音波洗浄し、そのフロートガラス表面

180℃に加熱したハンダゴテを用いて、他に用意した金属インジウム線を熔融し、その蒸着膜上に付着させる事により封着した。このようにして封着した2枚のフロートガラス板は非常に良い密着性と密着力を示した。

実施例2

主成分が SiO_2 と Na からなるフロートガラス板を実施例1と同様に洗浄した後、真空蒸着装置のベルジャー内にセットし、タantalボートを加熱源として金属スズを第1段階として 1×10^{-3} Torrの酸素ガス雰囲気中で1200℃に加熱して厚さ1000Åの酸化スズ膜を形成させた後、真空度を 1×10^{-6} Torrまで高め、再び1200℃にて加熱し、金属スズ膜を4500Åの厚さに形成した。このようにして、フロートガラス基板上に酸化スズと金属スズの2重層を形成した2枚のフロートガラス基板を対向させた後、スズ50重量部、鉛40重量部、インジウム10重量部よりなるハンダ180℃に加熱したハ

に付着したゴミおよび油脂を取り除き、110℃の乾燥雰囲気中で1時間乾燥させた後、抵抗加熱式真空蒸着装置のベルジャー内にセットした。次にその真空蒸着装置内に蒸着物の加熱用に設置されたモリブデン製ボートに金属インジウムを乗せた後、真空蒸着装置のベルジャー内を 2×10^{-6} Torrまで真空引きした上で酸素ガスをリークして、ベルジャー内部を 1×10^{-4} Torrの酸素ガスで満たした。この状態でモリブデン製ヒーターに電流を通じて1000℃に保ち、800Åの膜厚の酸化インジウム膜を該フロートガラス表面に形成した後、再びベルジャー内を真空引きして、 2×10^{-6} Torrにし、前述と同様にモリブデンボートを加熱して金属インジウムを蒸着させ、フロートガラス基板上に更に金属インジウム膜を3000Å厚で形成した。このようにして、フロートガラス基板上に酸化インジウムと金属インジウムの2重層を形成させた2枚のフロートガラス基板を対向させた後、

ハンダゴテを用いて封着した。このようにして得られたフロートガラスから成る表示体セルは非常に良好な密着性、密着力と清浄さを有していた。

実施例3

厚さ1mmのソーダガラスの一部に透明導電性酸化インジウム皮膜により形成された数字表示用のホットエッチングパターンを有する1対のガラス板を軟化点が450℃の低融点ガラスを使用して温度が550℃の電気炉中で巾1mm厚さ10μmの液晶注入口を除いて周辺を電極間隔が10μmになるように完全にシールした。このようにして得られた液晶表示素子用空セルを注入口が蒸着源方向に向くように真空蒸着装置のベルジャー内にセットした後、ベルジャー内を1度 1×10^{-6} Torrに真空引きした。次に外部より酸素ガスをベルジャー内に導入して 1×10^{-4} Torrとした後、金属インジウムを蒸発させ該液晶表示素子用空セルの注入口部に酸化インジウムを1000Å

形成させた後、再び真空引きしてベルジャー内の真空度を 1×10^{-6} Torrにした上で再び金属インジウムを蒸発させ、注入口部に3500 Åの金属インジウムを形成させた。この様な処置の行なわれた液晶表示素子用空セルに真空注入法によりネジレ効果型ネマチック液晶を注入した。次にこの液晶素子180℃で熔融した金属インジウムの入った容器の中に注入口が1mm程入るようにしてハンダ付けを行ない、液晶素子の注入口シールを行なった。このようにして作成された液晶素子は注入口シールにおいて従来の金属シールで用いていたフラックスを使用せず、又良好な密着性と密着力が得られるため、配向劣下、MRD低下電流値の増加が観察されなかつた。

実施例4

厚さ1mmの乾板ガラスの表面に導電性酸化インジウムの透明皮膜により形成された7セグメントの数字表示用のホットエッチングパターンと840斜方蒸着による配向処理膜とを有

する1対のガラス板を、軟化点が450℃の低融点ガラスを使用して、550℃の電気炉中で、後に液晶を注入するための巾1mm厚さ10μmのスリットを残して、周辺を完全にシールした。このようにして作られた電極間隔10μmの液晶表示素子用空セルを、前記スリットが陽極の方向を向くようにして、高周波スパッタ装置の陰極にセットして、陽極上にスパッタソースとして直径10cmの銀板を置きベルジャー内を 1×10^{-6} Torrまで真空引きした後、アルゴンガスと酸素ガスをリークしてベルジャー内を 3×10^{-3} Torrのアルゴンガスと 3×10^{-4} Torrの酸素ガスで満たした。この状態で13 MHzの高周波電流を陽極と陰極の間に通電する事により、液晶表示素子用空セルのスリットの周辺に700 Åの酸化スズ膜を形成させた。次に高周波電流をOFFし、ベルジャー内を 1×10^{-6} Torrにして、ベルジャー内に残留している酸素ガスを除いてから、純度99.99%のアルゴンガスを 3×10^{-3} Torr

導入した。次に再び高周波電流を通電し、先に形成した酸化スズ膜上に金属スズを3000 Åの厚さに形成させた。このような処置の行なわれた液晶表示素子用空セルに、素子内を真空にした後、大気圧により液晶を注入するいわゆる真空注入法によりネジレ配向を示すP型ネマチック液晶を注入した。次にこの液晶素子を190℃のハンダゴテを使用する事によりSn50%、Pb40%、In10%(重量%)の金属を熔融させた後、先にスパッタさせた金属銀膜と接触させて最終シールを行なった。このようにして最終シールされた液晶素子は、最終シール時に乳白等のフラックスを必要としないため、配向劣下、MRの低下、電流値の増加が全く観察されなかつた。

実施例5

厚さ2mmの硬質ガラス表面に厚さ1000 Åの導電性酸化インジウムの透明皮膜により形成された7セグメントの数字表示用のホットエッチングパターンと840の斜方蒸着による

配向処理膜とを有する一対のガラス板を、融点が450℃の低融点ガラスを使用して550℃の電気炉中で、後に液晶を注入するための巾1mm厚さ10μmのスリット以外の部分を完全にシールした。このようにして作られた電極間隔10μmの液晶表示素子用空セルをそのスリットが陽極の方向を向くようにして高周波スパッタ装置の陰極にセットし、陽極上にスパッタソースとして直径10cmのSn50重量%、Pb40重量%、In10重量%から成る合金板を置き、ベルジャー内を 1×10^{-6} Torrまで真空引きしてからアルゴンガスと酸素ガスをリークする事により、ベルジャー内を 3×10^{-3} Torrのアルゴンガスと 3×10^{-4} Torrの酸素ガスで満たした。この状態で13 MHzの高周波電流を陽極と陰極との間に通電することにより、液晶表示素子用空セルのスリットの周辺に750 Åの上記合金の酸化膜を形成させた。次に高周波電流をOFFし、ベルジャー内を 1×10^{-6} Torrに真空引きし

た後、純度99.99%のアルゴンガス 3×10^{-3} Torr¹⁶を導入した。次に再び高周波電流を流し、先に形成した金属酸化膜上に上記金属合金膜を4000Å形成させた。この様な処理の行なわれた液晶表示用空セルに、素子内を真空にした後、大気圧により液晶を注入するいわゆる真空注入法によりネジレ配向を示すP型ネマティック液晶を注入した。次にこの液晶素子を、200℃のハンダゴテを使用することにより8%50%、1%50%(重量%)のハンダを用いてシールを行ない液晶素子を密封した。このようにして作られた液晶素子は最終シール時に乳酸やロジンなどのフラックスを必要としないため、配向劣下、MRの低下電流値の増加が全く観察されなかつた。

実施例6

主成分が SiO_2 と Na_2O から成るフロートガラス板を実施例1と同様に超音波洗浄した後真空蒸着装置のベルジャー内にセットし、ベルジャー内の真空度 2×10^{-7} Torrにした後

酸素ガスをリークして 3×10^{-4} Torrにし、タンタルボートを1300℃に加熱して銅を蒸発させ、フロートガラス板上に0.1μの厚さに酸化銅を蒸着し、次に真空度を 2×10^{-7} Torrまで上昇させて0.6μの厚さの金属銅を蒸着した。この様にして2層の蒸着膜を形成した2枚のガラス板間をスズ59重量%、鉛39重量%、銀1重量%よりなるハンダを220℃に加熱したハンダゴテを用いて封着した。

このようにして得られたガラス板は良好な密着性および密着力を示した。

実施例7

Al_2O_3 を主成分とするセラミックス板に実施例2と同様に超音波洗浄と酸化スズ、金属スズを蒸着した。セラミックス板間とスズ50重量%、鉛40重量%、インジウム10重量%よりなるハンダを180℃に加熱したハンダゴテを用いて封着した。この様にして作られた容器中に半導体装置を組み込んだところ、その密封性と密着力は良好であつた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の方法によつて封着したガラスセルの封着部を示す断面図、

第2図は同じく本発明の方法によつて接合した2枚のガラス板の接合部を示す断面図である。

- 1... ガラス基板
- 2... 酸化物層
- 3... 金属層
- 4... 封着用低融点金属

特許出願人 大日本塗料株式会社
代理人 弁理士 柳 田 征 史
外 1 名

FIG.1

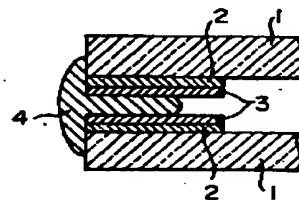
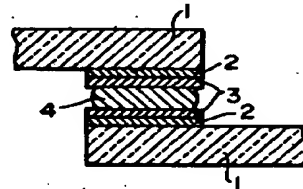


FIG.2



自 発 手 続 補 正 書

昭和51年8月18日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和51年特許願第 43352 号

2. 発明の名称

セラムックスおよびガラスの封着方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市此花区西九条6丁目1番124号

名 称 (332) 大日本炭料株式会社

代表者 池田悦治

4. 代 理 人

〒106 東京都港区六本木3-2-14

六本木スカイハイ612号 電話 (583) 8471

(7318) 弁護士 柳 田 征 史 (任 1 名)

5. 補正命令の日付

な し

6. 補正により増加する発明の数

な し

7. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」、「発明の
詳細な説明」、「図面の簡単な説明」

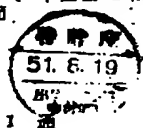
8. 補正の内容

の欄および図面

別紙の通り

9. 添付書類

図 面 (第 3 図)



特許請求の範囲

(1) セラムックスまたはガラスの一对の基板

を互いに接着して封着する方法において、
両基板の相対向する面にそれぞれ低融点金
属酸化物層と低融点金属層を基板に近い方
からこの順に重ねて形成し、その両基板上
に形成された低融点金属層間を溶融状態の
低融点金属で封着することを特徴とする封
着方法。

(2) 前記低融点金属酸化物層および低融点金

属層を、融点が400℃以下であるインジウ
ム、スズ、亜鉛、鉛等の単体もしくはそれ
らを成分の1つとする合金から形成するこ
とを特徴とする特許請求の範囲第1項記載
の封着方法。

(3) 前記低融点金属酸化物層を250～5000 Å

の厚さで形成することを特徴とする特許請
求の範囲第1項および第2項記載の封着方
法。

(4) 前記低融点金属層を厚さ700 Å以上で形

成することを特徴とする特許請求の範囲第

1項乃至第3項記載の封着方法。

(5) 前記低融点金属酸化物層および低融点金
属層を融点が250℃以下であるインジウ
ム、スズの単体、もしくはそれらを成分の1つ
として含む合金から形成することを特徴と
する特許請求の範囲第2項記載の封着方法。

(6) 前記低融点金属酸化物層を400 Å乃至
2000 Åの厚さで形成することを特徴とす
る特許請求の範囲第3項記載の封着方法。

(7) 前記低融点金属酸化物層を800～1600 Å
の厚さで形成することを特徴とする特許請
求の範囲第6項記載の封着方法。

特開昭52-126413(7)

(1) 特許請求の範囲を添付のように補正する。

(2) 明細書第5頁第10行

「情淨」を「清淨」と訂正する。

(3) 同第11頁第8行

「第1図および第2図」を「第1乃至3図」
と訂正する。

(4) 同頁第11行

「異図」を「各図」と訂正する。

(5) 同頁第13行

「接着用金属」と「で」の間に「、5は予備
接着層もしくはスペーサー」を挿入する。

(6) 同第12頁第9行

「 1×10^{-4} 」を「 1×10^{-3} 」と訂正する。

(7) 同第21頁第2行

「第1図」を「第1図および第3図」と訂
正する。

(8) 図面(第3図)を添付のように補充する。

第 3 圖

